

ORGANIC EL ELEMENT AND DISPLAY UNIT

Publication number: JP2002280183

Publication date: 2002-09-27

Inventor: NAITO KATSUYUKI

Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO

Classification:

- international: *H01L51/50; C09K11/06; H05B33/14; H01L51/50; C09K11/06; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06*

- European:

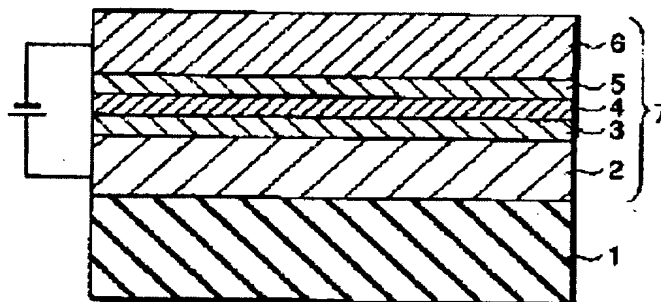
Application number: JP20010398390 20011227

Priority number(s): JP20010398390 20011227; JP20000402663 20001228

Report a data error here

Abstract of JP2002280183

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element having high efficiency and a long life by efficiently using energy of both host elements in the singlet state of excitation and the triplet state of excitation. **SOLUTION:** This organic EL element has a host element composed of an anode 2, a cathode 6, and a π electron conjugated polymer having a carbon-fluoride bonding, which is disposed between the anode 2 and the cathode 6, and a polymer luminescent layer 4 containing a luminescent color matter element selected from a group comprising a transition metal complex and a normal chain-shaped π electron conjugated polymer.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic EL device characterized by having the polymer luminous layer by which the energy of said host molecule of an anode, a cathode, the host molecule that consists of a pi electron conjugation polymer which has carbon-fluorine association, an excitation singlet state, and an excitation triplet state contained the luminescent movable coloring matter molecule, and has been arranged between said anodes and said cathodes.

[Claim 2] The organic EL device characterized by having a polymer luminous layer containing the host molecule which consists of a pi electron conjugation polymer which has been arranged between an anode, a cathode, and said anode and said cathode, and which has carbon-fluorine association, and at least one sort of luminescent coloring matter molecules chosen from the group which consists of a transition metal complex and a straight chain-like pi electron conjugation molecule.

[Claim 3] Said host molecule is an organic EL device according to claim 2 characterized by consisting of a pi electron conjugation polymer which has the fluorine atom combined with the carbon atom contiguous to the carbon atom of pi electron conjugated system, or the carbon atom of pi electron conjugated system.

[Claim 4] The carbon atom of said pi electron conjugated system is an organic EL device according to claim 3 which has conjugated double bond or is characterized by being aromatic hydrocarbon.

[Claim 5] Said host molecule is an organic EL device according to claim 2 characterized by becoming a polymer principal chain from the pi electron conjugation polymer which has a phenylene frame or a fluorene frame.

[Claim 6] Said luminescent coloring matter molecule is an organic EL device according to claim 2 characterized by emitting light in phosphorescence.

[Claim 7] Said luminescent coloring matter molecule is an organic EL device according to claim 2 characterized by being a rare earth metal complex.

[Claim 8] Said polymer luminous layer is an organic EL device according to claim 2 characterized by containing said host molecule and the luminescent coloring matter molecule doped at an about 0.01 to 5 wt% rate to said host molecule.

[Claim 9] The organic EL device according to claim 2 characterized by preparing the electron hole transporting bed between said anodes and said polymer luminous layers.

[Claim 10] The organic EL device according to claim 2 characterized by preparing the electron transport layer or the buffer layer between said cathodes and said polymer luminous layers.

[Claim 11] It has the pixel arranged two-dimensional and said pixel contains two or more sorts of organic EL devices with which the luminescent color differs. Each organic EL device It has the polymer luminous layer arranged between an anode, a cathode, and said anode and said cathode. The polymer luminous layer of at least one sort of organic EL devices The display characterized by containing the host molecule which consists of a pi electron conjugation polymer which has carbon-fluorine association, and at least one sort of luminescent coloring matter molecules chosen from the group which consists of a transition metal complex and a straight chain-like pi electron conjugation molecule.

[Claim 12] The organic EL device which has a polymer luminous layer containing the host molecule which consists of a pi electron conjugation polymer which has carbon-fluorine association, and the luminescent coloring matter molecule chosen from the group which consists of a transition metal

complex and a straight chain-like pi electron conjugation molecule is a display according to claim 11 characterized by being the organic EL device of blue luminescence at least.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the display using the organic EL device and it using the excitation triplet state of a host molecule about organic electroluminescence devices (organic EL device) and a display.

[0002]

[Description of the Prior Art] An organic EL device has spontaneous light, a thin light weight, a low power, and the description that full-color-izing is possible. For this reason, it is considered that an organic EL device is the candidate of a next-generation display who has possibility of exceeding a liquid crystal display. However, luminous efficiency of an organic EL device is not enough, and, especially as for the organic EL device of red luminescence or blue luminescence, the improvement of luminous efficiency is called for.

[0003] In order to realize high brightness and a long lasting organic EL device, the method of using the excitation triplet state of a host molecule is learned. The electron and electron hole which were poured in from the electrode are recombined in a luminous layer, and carry out electronic excitation of the host molecule. The probability which an excitation singlet state generates, and the probability which an excitation triplet state generates are about 1:3 rates in that case. Although it contributes to an excitation singlet state making a luminescent coloring matter molecule emit light, generally an excitation triplet state does not contribute to a luminescence nature child's luminescence. However, when an energy level uses the luminescent coloring matter molecule which is degenerating to altitude like a rare earth metal complex or a straight chain-like pi electron conjugation molecule, a coloring matter molecule can be made to emit light using the energy transfer from a host molecule to the coloring matter molecule of not only the energy transfer from a host molecule to the coloring matter molecule of an excitation singlet state but an excitation triplet state. Doping a rare earth metal complex in a host molecule, moving the energy of the host molecule of an excitation triplet state to a rare earth metal complex, and making a rare earth metal ion emit light from such a viewpoint is proposed (JP,8-319482,A).

[0004] However, the host molecule known conventionally has the remarkably low energy level of an excitation triplet state compared with the energy level of an excitation singlet state. For this reason, if the ingredient of a luminescent coloring matter molecule is chosen so that the energy transfer from the host molecule of an excitation triplet state may become easy, the utilization effectiveness of the energy of the host molecule in an excitation singlet state will fall. Consequently, the conventional organic EL device was not able to improve luminous efficiency so much.

[0005] A luminescent coloring matter molecule was not able to be made to emit light efficiently in the conventional organic EL device, using efficiently both the energy of the excitation singlet state of a host molecule, and the energy of an excitation triplet state, as mentioned above.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention uses efficiently the energy of both host molecules in an excitation singlet state and an excitation triplet state, and is to offer the display using efficient and long lasting an organic EL device and this.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The energy of said host molecule of an anode, a cathode, the host

molecule that consists of a pi electron conjugation polymer which has carbon-fluorine association, an excitation singlet state, and an excitation triplet state contains a luminescent movable coloring matter molecule, and the organic EL device which takes like 1 voice as for this invention has the polymer luminous layer arranged between said anodes and said cathodes.

[0008] other voice of this invention -- the organic EL device applied like has a polymer luminous layer containing the host molecule which consists of a pi electron conjugation polymer which has been arranged between an anode, a cathode, and said anode and said cathode, and which has carbon-fluorine association, and at least one sort of luminescent coloring matter molecules chosen from the group which consists of a transition metal complex and a straight chain-like pi electron conjugation molecule.

[0009] The display which takes like 1 voice as for this invention has the pixel arranged two-dimensional, and said pixel contains two or more sorts of organic EL devices with which the luminescent color differs. Each organic EL device It has the polymer luminous layer arranged between an anode, a cathode, and an anode and a cathode. The polymer luminous layer of at least one sort of organic EL devices The host molecule which consists of a pi electron conjugation polymer which has carbon-fluorine association, and the luminescent coloring matter molecule chosen from the group which consists of a transition metal complex and a straight chain-like pi electron conjugation molecule are contained.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The organic EL device applied to 1 operation gestalt of this invention at drawing 1 is shown. The organic EL device 7 shown in drawing 1 is formed in substrate 1 front face. This organic EL device 7 has the structure which carried out the laminating of an anode 2, the electron hole transporting bed 3, the polymer luminous layer 4 that doped the luminescent coloring matter molecule in the host molecule, an electron transport layer or a buffer layer 5, and the cathode 6 one by one on the substrate 1.

[0011] With reference to drawing 2, the luminescence mechanism of a luminescent coloring matter molecule is shown typically. The electron with which the electron hole supplied from the anode 2 was supplied to the polymer luminous layer 4 from the cathode 6 through the electron hole transporting bed 3 reaches to the polymer luminous layer 4 through an electron transport layer or a buffer layer 5. Consequently, an electron hole and an electron recombine in the polymer luminous layer 4, and the host molecule in the polymer luminous layer 4 is excited. The excited host molecule has two energy states of a singlet state and a triplet state.

[0012] In drawing 2, the energy level of S1 and an excitation triplet state is displayed [the energy level of a ground state] for the energy level of S0 and an excitation singlet state as T1 about the host molecule. As a luminescent coloring matter molecule, the energy level is degenerating and what has two or more energy levels E1 in a narrow field, and has two or more energy levels E0 in a narrow field also in a ground state in an excitation state is used. Such a luminescent coloring matter molecule can receive energy from other molecules in various energy levels efficiently.

[0013] As mentioned above, since [remarkable] it was low compared with the energy level of an excitation singlet state, as for the host molecule known conventionally, the energy level of an excitation triplet state was not able to use efficiently both the energy of an excitation singlet state, and the energy of an excitation triplet state. On the other hand, if the difference delta of the energy level S1 of an excitation singlet state and the energy level T1 of an excitation triplet state uses a small host molecule as shown in drawing 2, it will be expected that the energy transfer from a host molecule to a luminescent coloring matter molecule happens efficiently as a whole.

[0014] The host molecule used in this operation gestalt is a pi electron conjugation polymer which has carbon-fluorine association. When this invention person permuted a part of hydrogen combined with the carbon atom which constitutes a pi electron conjugation polymer by the fluorine atom, he found out that the difference delta of the energy of the excitation singlet state of the polymer and the energy of an excitation triplet state could be made small. That is, delta becomes small in order that the energy of an excitation singlet state may be more relatively [than the energy of an excitation triplet state] stable, if carbon-fluorine association is introduced into the polymer which forms pi electron conjugated system. delta becomes it smaller that the carbon atom with which a fluorine atom is permuted is a carbon atom contiguous to the carbon atom of pi electron conjugated system,

or the carbon atom of pi electron conjugated system. The carbon atoms of pi electron conjugated system are whether it has conjugated double bond and an aromatic series carbon atom. In the pi electron conjugation polymer which has a phenylene frame or a fluorene frame, delta becomes smaller. Therefore, the effectiveness of the energy transfer from a host molecule to a luminescent coloring matter molecule improves by combining a such host molecule and the luminescent coloring matter molecule with which the energy level degenerated to altitude.

[0015] moreover, the infrared absorption of carbon-fluorine association -- about 1000 -- cm-1 -- it is -- about 3000 of carbon-hydrogen bond -- compared with cm-1, it is small, and is hard to resonate with big electronic excitation energy, and non-radiant heat deactivation (emit energy as a thermal oscillation from an excitation state, and return to a ground state) stops being able to happen easily. For this reason, the host molecule in an excitation state moves energy to a luminescent coloring matter molecule efficiently, and when a luminescent coloring matter molecule returns to a ground state, its luminous efficiency of fluorescence or phosphorescence improves.

[0016] Moreover, generally, although a pi electron conjugation polymer is excellent in hole injection, it is inferior to electron injection nature. On the other hand, the pi electron conjugation polymer which has carbon-fluorine association is a lowest unoccupied molecular orbital. Since lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) falls and it becomes both carrier impregnation nature or electron injection nature, recombination with an electron hole and an electron also becomes easy to take place.

[0017] According to these operations, luminous efficiency of the organic EL device of this operation gestalt improves, therefore it can make driver voltage low, and the reinforcement of it also becomes possible.

[0018] Hereafter, the ingredient used for the organic EL device of this operation gestalt is explained more to a detail.

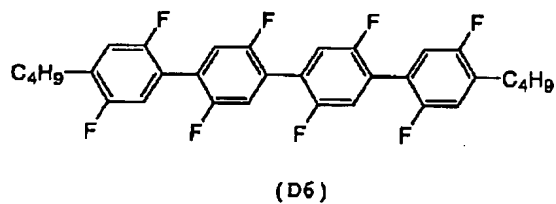
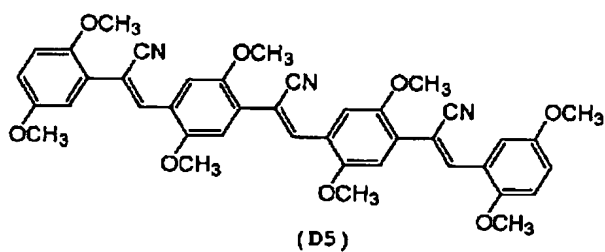
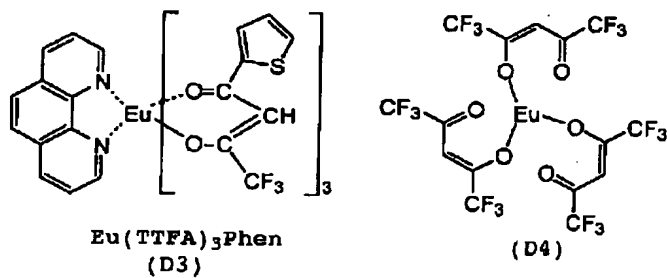
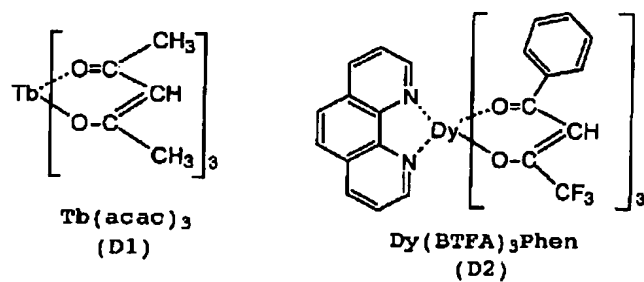
[0019] As mentioned above, the energy level is degenerating to altitude, and the luminescent coloring matter molecule used in this operation gestalt consists of an ingredient with which energy transfer from the host molecule in an excitation singlet state and an excitation triplet state is performed efficiently. Such a luminescent coloring matter molecule is chosen from the group which consists of a transition metal complex and a straight chain-like pi electron conjugation molecule.

[0020] For example, as for the complex which is the transition metals in which an emission center has d electron like iridium ion, the orbit of d electron is degenerating. Moreover, the orbit of a pi electron is degenerating, and the molecular structure is a straight line-like, and since the distance between spin is long, a straight chain-like pi electron conjugation molecule can weaken an interaction. In addition, oligomer or a polymer is sufficient as a pi electron conjugation molecule. The complex whose emission center is the rare earth metal which has f electrons like europium ion as a transition metal complex, for example is still more desirable.

[0021] As a luminescent concrete coloring matter molecule, the compound expressed with following chemical formula (D1) - (D8), for example is mentioned.

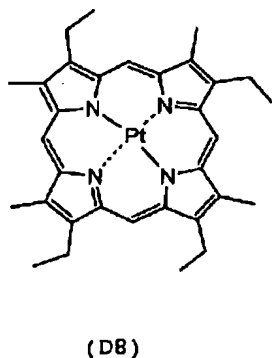
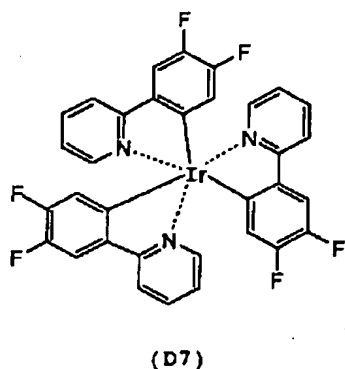
[0022]

[Formula 1]



[0023]

[Formula 2]



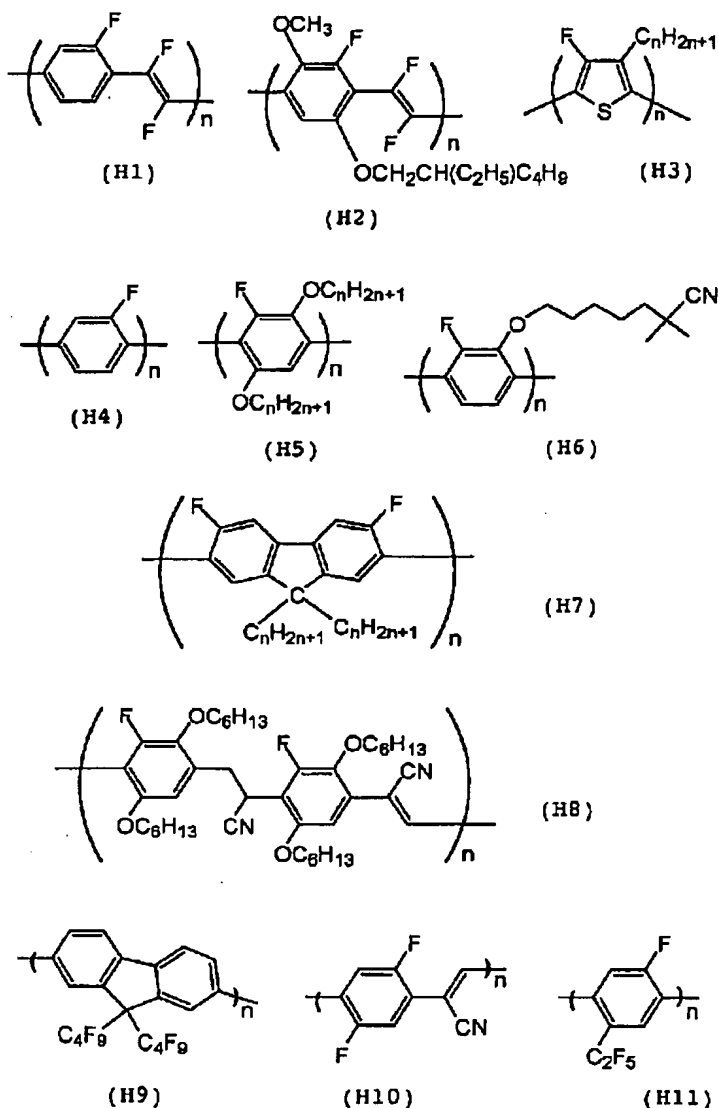
[0024] A luminescent coloring matter molecule determines the luminescent color of an organic EL device substantially. For example, when using a transition metal complex, luminescence wavelength can be adjusted by choosing transition-metals ion and ligand. When using a straight chain-like pi electron conjugation molecule, luminescence wavelength can be adjusted by choosing the frame etc.

[0025] The host molecule used in this operation gestalt is a pi electron conjugation polymer which has carbon-fluorine association. A pi electron conjugation polymer has the principal chain which a double bond and single association arranged by turns. A ring and a hetero ring are sufficient as a double bond part. As mentioned above, as for a host molecule, it is desirable that it is the pi electron conjugation polymer which the fluorine atom combined with the carbon atom contiguous to the carbon atom of pi electron conjugated system or the carbon atom of pi electron conjugated system. Moreover, as for a host molecule, it is desirable that it is the pi electron conjugation polymer which has a phenylene frame or a fluorene frame. It excels in stability, and also a phenylene frame and a fluorene frame can make a band gap large, and are desirable as a host molecule. The carbon atom which connects the benzene frame in a fluorene frame can be considered to be the carbon atom of pi electron conjugated system while it gives smoothness to a fluorene frame.

[0026] The compound expressed with following chemical formula (H1) - (H11) as a concrete host molecule is mentioned. However, if the conditions mentioned above are fulfilled, it will not necessarily be restricted to these compounds.

[0027]

[Formula 3]



[0028] In addition, it can check as follows whether the energy transfer from a host molecule to the luminescent coloring matter molecule of an excitation triplet state arises by measurement. For example, if the phosphorescence spectrum of a host molecule simple substance has lapped with the absorption spectrum of a luminescent coloring matter molecule, it turns out that energy transfer happens. Moreover, when it becomes shorter than the time of the direction when a luminescent coloring matter molecule adds [the life of the host molecule of the excitation triplet state measured with an electron-spin-resonance spectrum or a time amount decomposition phosphorescence spectrum] in a host molecule having not added, it turns out directly that energy transfer has happened.

[0029] The polymer luminous layer of the organic EL device of this operation gestalt contains the above host molecules and a luminescent coloring matter molecule. As for the amount of the luminescent coloring matter molecule doped in a host molecule, it is desirable to consider as about 0.01wt%-5wt% to a host molecule. When a luminescent coloring matter molecule exceeds 5wt(s)%, there is a possibility that the problem of ununiformity-izing of concentration quenching or a polymer luminous layer may arise. If there are few luminescent coloring matter molecules than 0.01wt(s)%, the brightness of a polymer luminous layer will decrease.

[0030] As for the thickness of a polymer luminous layer, it is desirable to be referred to as 5nm - about 200nm. When the thickness of a polymer luminous layer is thicker than 200nm, there is a possibility that the probability which the electron or electron hole which had to make driver voltage high and was poured in deactivates and recombines may fall, and the luminous efficiency of a polymer luminous layer may fall. When the thickness of a polymer luminous layer is thinner than

5nm, uniform membrane formation becomes difficult and there is a possibility that dispersion may arise in the luminescence property for every component. However, since the electron in the inside of a polymer luminous layer or deactivation of an electron hole is reduced when the ingredient contained in a polymer luminous layer also has charge transport ability or electronic transport ability, the thickness can be enlarged comparatively. In this case, as for the thickness of a polymer luminous layer, it is desirable to be referred to as 30nm - about 500nm.

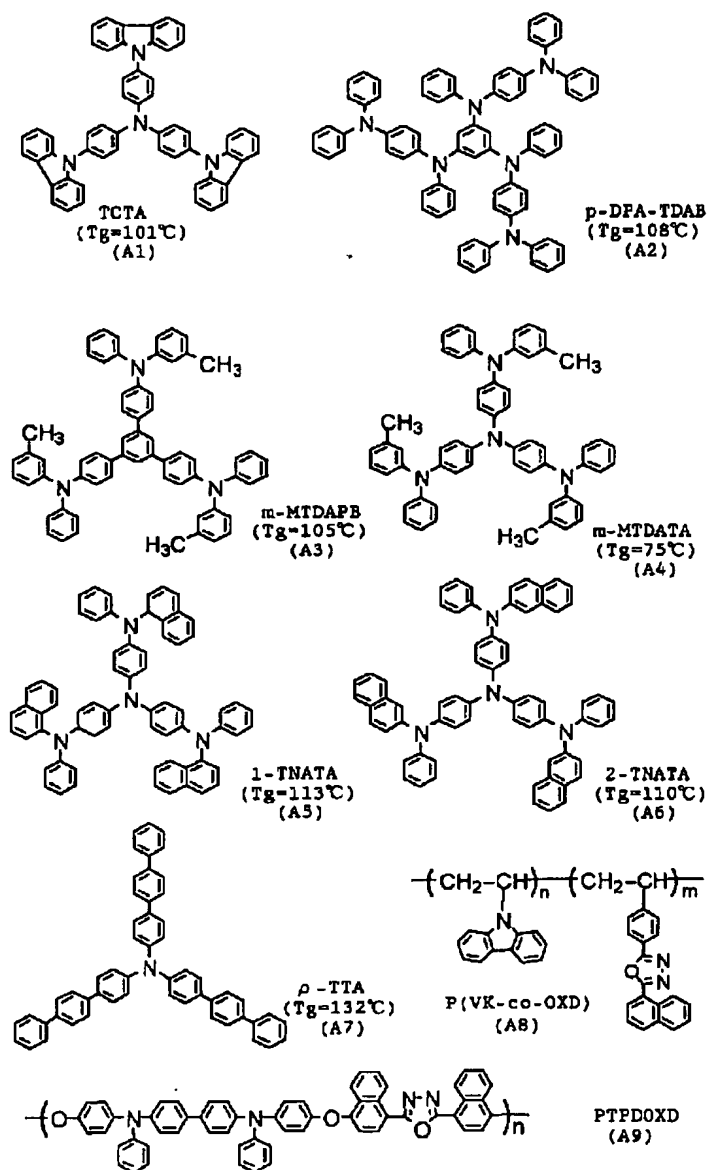
[0031] In the organic EL device of this operation gestalt, it is not necessary to necessarily prepare an electron transport layer or an electron hole transporting bed. For example, as mentioned above, when the ingredient contained in a polymer luminous layer also has electronic transport ability or electron hole transport ability, it is not necessary to form an electron transport layer or an electron hole transporting bed.

[0032] An electron transport layer has the function conveyed to a polymer luminous layer, without carrying out deactivation of the electron supplied from the cathode, and the so-called n-type-semiconductor ingredient is used. An electron hole transporting bed has the function conveyed to a polymer luminous layer, without carrying out deactivation of the electron hole supplied from the anode, and the so-called p type semiconductor ingredient is used.

[0033] The concrete ingredient used for an electron hole transporting bed is shown in following chemical formula (A1) - (A21). The concrete ingredient used for an electron transport layer is shown in following chemical formula (B1) - (B10).

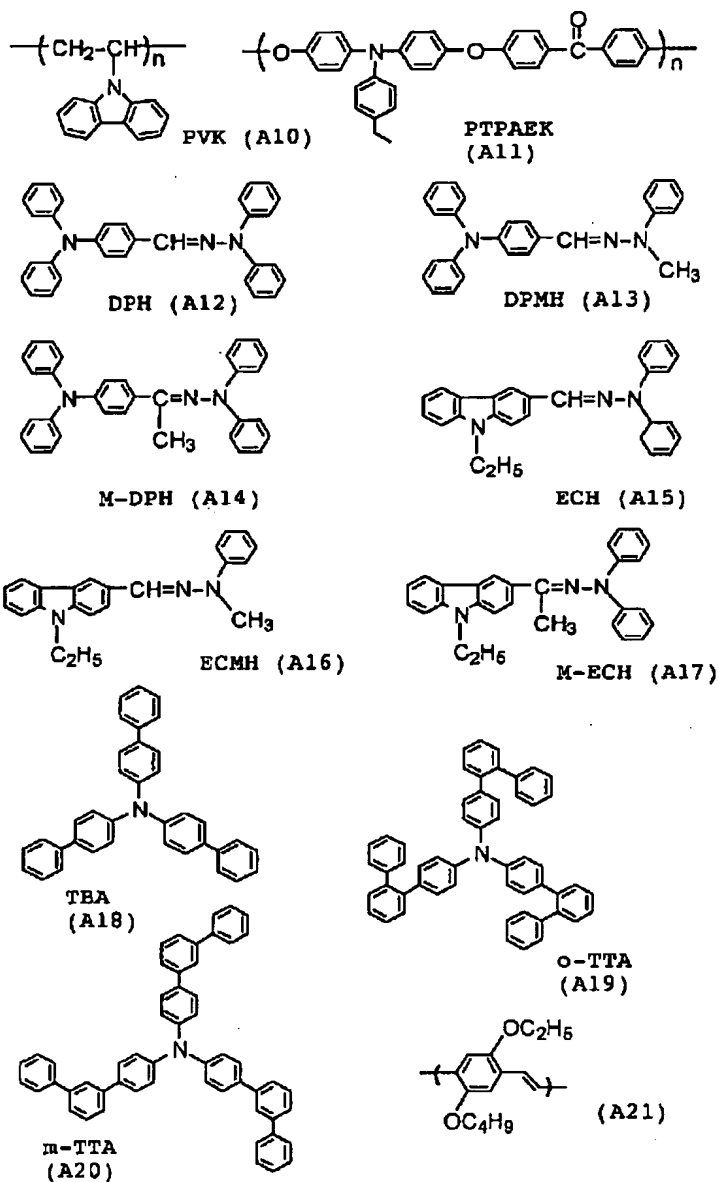
[0034]

[Formula 4]



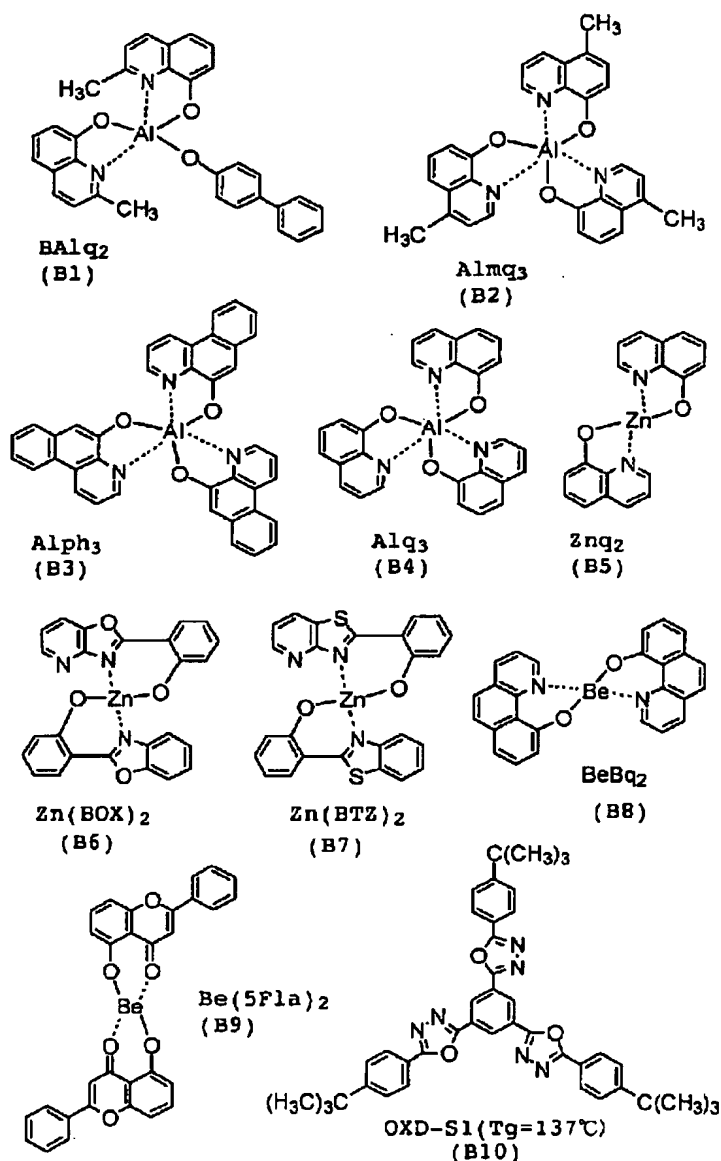
[0035]

[Formula 5]



[0036]

[Formula 6]



[0037] As for the thickness of an electron transport layer or an electron hole transporting bed, it is desirable to be referred to as 30nm - about 200nm. There is a possibility that the function mentioned above may stop fully working if 30nm is not fulfilled, if thicker than 200nm, deactivation of the electron in the inside of an electron transport layer or deactivation of the electron hole in the inside of an electron hole transporting bed will increase, and there is a possibility that the luminous efficiency of a luminous layer may decrease.

[0038] Moreover, although not indicated to drawing 1, if needed, an anode may be adjoined, a cathode may be adjoined in a hole injection layer, and an electronic injection layer may be formed.

[0039] A hole injection layer functions as a buffer layer between anode-electron hole transporting beds or between anode-polymer luminous layers. By using the ingredient which has an in-between energy level for a hole injection layer, it becomes possible to promote the hole injection from an anode to a polymer luminous layer. Moreover, a hole injection layer can prevent the electron hole supplied to the polymer luminous layer from the cathode passing a polymer luminous layer, and reaching an anode. Therefore, by forming a hole injection layer, the recombination probability in the inside of a polymer luminous layer improves, and the luminous efficiency of a polymer luminous layer improves.

[0040] An electronic injection layer functions as a buffer layer between cathode-electron transport layers or between cathode-polymer luminous layers. By using the ingredient which has an in-between energy level for an electronic injection layer, it becomes possible to promote the electron

injection from a cathode to a polymer luminous layer. Moreover, an electronic injection layer can prevent the electron supplied to the polymer luminous layer from the anode passing a polymer luminous layer, and reaching a cathode. Therefore, by forming an electronic injection layer, the recombination probability in the inside of a polymer luminous layer improves, and the luminous efficiency of a polymer luminous layer improves.

[0041] An anode and a cathode are formed with a conductive ingredient. Transparent conductive oxides, such as ITO, are used for the electrode arranged among an anode and a cathode at a luminescence side side. Although especially the ingredient of a substrate is not limited, when using a substrate side as a luminescence side, transparence substrates, such as glass, are used.

[0042] The organic EL device of this operation gestalt may have the structure which carried out the laminating of each class mentioned above on the substrate to drawing 1 in the sequence of reverse. A bonnet, the reinforcement of a component, a water resisting property, etc. may be raised by the closure film which consists an organic EL device front face of an insulating material. When forming the closure film in the luminescence side of a component, a transparency ingredient is used also for the closure film.

[0043] Next, the display concerning 1 operation gestalt of this invention is explained. Drawing 3 is the outline sectional view showing the display of this operation gestalt. The septum 34 which consists of an insulating material is formed in insulating transparence substrate 31 front faces, such as glass. Three sorts of organic EL devices with which the luminescent color differs are formed in each cel separated by the septum 34. That is, three organic EL devices with which sequential formation of the anode 33 formed with transparence electric conduction oxides, such as ITO, the electron hole transporting bed 35, the polymer luminous layers 36, 37, or 38 with electronic transport ability, and the cathode 39 formed with the reflexivity metal was carried out are separated and formed in substrate 31 front face by the septum 34. The luminescent coloring matter molecule which the polymer luminous layer 36 shows red (R) luminescence contains the luminescent coloring matter molecule which, as for the polymer luminous layer 38, the luminescent coloring matter molecule which the polymer luminous layer 37 shows green (G) luminescence shows blue (B) luminescence, respectively. These organic EL devices are connected to the transistor 32, respectively. Furthermore, the closure film 40 is formed in the maximum upper layer of these organic EL devices.

[0044] 1 pixel is formed by these three organic EL devices. The light of a desired color is made to emit light from the polymer luminous layers 36, 37, or 38 with a transistor 32 by impressing an electrical potential difference between the anode-cathodes of a desired organic EL device. This luminescence can be observed from the transparence substrate 1 side. By arranging a pixel as shown in drawing 3 two-dimensional, a display is producible.

[0045] In addition, in the display of this operation gestalt, not all the three organic EL devices that form 1 pixel need to have the polymer luminous layer containing the luminescent coloring matter molecule chosen from the group which consists of the host molecule which consists of a pi electron conjugation polymer which has carbon-fluorine association, a transition metal complex, and a straight chain-like pi electron conjugation molecule. For example, the organic EL device of the conventional red luminescence or blue luminescence has low brightness compared with a green luminescence organic EL device. Then, the polymer luminous layer containing the luminescent coloring matter molecule chosen from the group which consists of the host molecule which turns into only an organic EL device of red luminescence and blue luminescence from the pi electron conjugation polymer which has carbon-fluorine association, a transition metal complex, and a straight chain-like pi electron conjugation molecule can be used, and the conventional organic EL device can also be used for a green luminescence organic EL device.

[0046] Moreover, although the electron and the electron hole were made to recombine above in a polymer luminous layer, the host molecule was excited and the approach was explained, it does not necessarily restrict to this approach. For example, it is possible by irradiating a host molecule and making it excite excitation light to also make a polymer luminous layer emit light.

[0047]

[Example] After performing ultraviolet rays and ozone washing to the glass substrate with which the ITO layer as example 1 anode was formed, the electron hole transporting bed of 30nm of thickness which consists of a compound shown in the chemical formula (A21) mentioned above on the anode

front face was formed with the spin coat.

[0048] the luminescent coloring matter molecule which consists of an europium complex shown in a chemical formula (D4) -- 0.5wt(s)% -- the host molecule which consists of a pi electron conjugation polymer shown in the added chemical formula (H9) was prepared, this was formed with the spin coat on the electron hole transporting bed front face, and the polymer luminous layer of 100nm of thickness was formed.

[0049] Furthermore, the cathode was carried out to the polymer luminous layer front face, Ba (barium) layer was formed by 200nm of thickness, and the organic EL device was produced. The seal package of the obtained organic EL device was carried out in the desiccation glove compartment.

[0050] Impressed the bias voltage of 13V to this organic EL device, it was made to drive with the current density of 20 mA/cm², and the luminescence property was investigated. Consequently, red luminescence was shown and brightness was 600 cd/m². It was 11000 hours, when this organic EL device was made to drive continuously on the same conditions and the brightness reduction-by-half life was measured. Moreover, it was 50 microseconds when the life of the excitation triplet state of a host molecule was searched for from measurement of an electron-spin-resonance spectrum.

[0051] On the other hand, it was 1ms when the life of the excitation triplet state of a host molecule was searched for for the luminescent coloring matter molecule from measurement of a time amount decomposition phosphorescence spectrum under un-living together.

[0052] That is, in the organic EL device of this example, the life of the excitation triplet state of a host molecule is short, and it has checked that the energy of the host molecule of an excitation triplet state was moving to the luminescent coloring matter molecule.

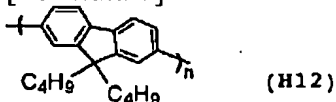
[0053] If it removed using a pi electron conjugation polymer without carbon-fluorine association shown in the following chemical formulas (H12) as an example of comparison 1 host molecule instead of the compound shown in a chemical formula (H9), the organic EL device was produced like the example 1, and the seal package was further carried out in the desiccation glove compartment.

[0054] Impressed the bias voltage of 15V to this organic EL device, it was made to drive with the current density of 20 mA/cm², and the luminescence property was investigated. Consequently, red luminescence was shown and brightness was 450 cd/m². Thus, in the example 1 of a comparison, in spite of having raised driver voltage as compared with the example 1, brightness was decreasing.

[0055] The result of an example 1 and the example 1 of a comparison shows that a luminescence property improves in permuting a fluorine atom by some host molecules.

[0056]

[Formula 7]

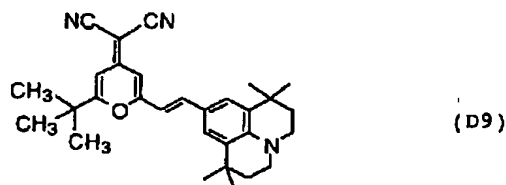


[0057] As an example of comparison 2 luminescence coloring matter molecule, instead of the compound shown in a chemical formula (D4), if it removed using the compound shown in the following chemical formulas (D9), the organic EL device was produced like the example 1, and the seal package was further carried out in the desiccation glove compartment. Although the compound shown in a chemical formula (D9) does not receive the energy from the host molecule of an excitation triplet state, it shows red luminescence in response to the energy from the host molecule of an excitation singlet state.

[0058] Impressed the bias voltage of 16V to this organic EL device, it was made to drive with the current density of 20 mA/cm², and the luminescence property was investigated. Consequently, red luminescence was shown and brightness was 300 cds/m². Thus, in the example 2 of a comparison, in spite of having raised driver voltage as compared with the example 1, brightness was decreasing.

[0059]

[Formula 8]



[0060] Except for having used the compound shown in a chemical formula (H10) as an example 2 host molecule, the organic EL device was produced like the example 1, and the seal package was further carried out in the desiccation glove compartment.

[0061] When the luminescence property of the obtained organic EL device was investigated like the example 1, red luminescence was shown, brightness was 550 cd/m², and the brightness reduction-by-half life was 11000 hours.

[0062] Moreover, like the example 1, when the life of the excitation triplet state of the host molecule in this organic EL device was compared with the life of the excitation triplet state of the host molecule under un-living [of a luminescent coloring matter molecule] together, the former life was [the latter life] 2ms for 60 microseconds.

[0063] If it removed having used the pi electron conjugation oligomer of the shape of a straight chain which replaces with the europium complex shown in a chemical formula (D4) as an example 3 luminescence coloring matter molecule, and is shown in a chemical formula (D5), the organic EL device was produced like the example 1, and the seal package was further carried out in the desiccation glove compartment.

[0064] The bias voltage of 14V was impressed to this organic EL device, it drove with the current density of 20 mA/cm², and the luminescence property was investigated. Consequently, red luminescence was shown and brightness was 500 cd/m². The brightness reduction-by-half life was 12000 hours.

[0065] Moreover, like the example 1, when the life of the excitation triplet state of the host molecule in this organic EL device was compared with the life of the excitation triplet state of the host molecule under un-living [of a luminescent coloring matter molecule] together, the former life was [the latter life] 1ms for 100 microseconds.

[0066] Except for having used the compound shown in the following chemical formulas (H11) as a host molecule instead of the compound shown in a chemical formula (H9), using the pi electron conjugated-system oligomer of the shape of a straight chain which replaces with the europium complex shown in a chemical formula (D4) as an example 4 luminescence coloring matter molecule, and is shown in a chemical formula (D6), the organic EL device was produced like the example 1, and the seal package was further carried out in the desiccation glove compartment.

[0067] The bias voltage of 12V was impressed to this organic EL device, it drove with the current density of 20 mA/cm², and the luminescence property was investigated. Consequently, blue luminescence was shown and brightness was 500 cds/m². The brightness reduction-by-half life was 12000 hours.

[0068] Moreover, like the example 1, when the life of the excitation triplet state of the host molecule in this organic EL device was compared with the life of the excitation triplet state of the host molecule under un-living [of a luminescent coloring matter molecule] together, the former life was [the latter life] 500 microseconds for 20 microseconds.

[0069] Except for the point using the platinum complex which replaces with the europium complex shown in a chemical formula (D4) as an example 5 luminescence coloring matter molecule, and is shown in a chemical formula (D8), the organic EL device was produced like the example 1, and the seal package was further carried out in the desiccation glove compartment.

[0070] The bias voltage of 12V was impressed to this organic EL device, it drove with the current density of 20 mA/cm², and the luminescence property was investigated. Consequently, red luminescence was shown and brightness was 700 cds/m². The brightness reduction-by-half life was 11000 hours.

[0071] Moreover, like the example 1, when the life of the excitation triplet state of the host molecule in this organic EL device was compared with the life of the excitation triplet state of the host

molecule under un-living [of a luminescent coloring matter molecule] together, the former life was [the latter life] 100 microseconds for 20 microseconds.

[0072] Except for the point using the iridium complex which replaces with the europium complex shown in a chemical formula (D4) as an example 6 luminescence coloring matter molecule, and is shown in a chemical formula (D7), the organic EL device was produced like the example 1, and the seal package was further carried out in the desiccation glove compartment.

[0073] The bias voltage of 12V was impressed to this organic EL device, it drove with the current density of 20 mA/cm², and the luminescence property was investigated. Consequently, bluish green color luminescence was shown and brightness was 700 cd/m². The brightness reduction-by-half life was 12000 hours.

[0074] Moreover, like the example 1, when the life of the excitation triplet state of the host molecule in this organic EL device was compared with the life of the excitation triplet state of the host molecule under un-living [of a luminescent coloring matter molecule] together, the former life was [the latter life] 5 microseconds for 1 microsecond.

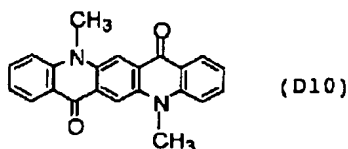
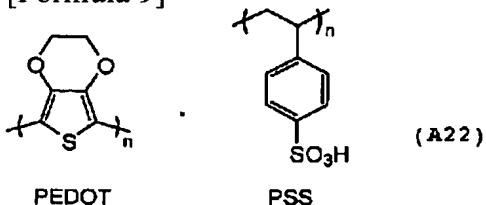
[0075] The display of the 72.5 inches four way type of examples was produced using the following ingredients. In addition, each pixel was considered as the configuration shown in drawing 3 containing three organic EL devices, and it produced the size of 1 pixel so that it might become 100 micrometer around.

[0076] The glass substrate was used for the substrate 1 and the septum 34 was formed in the shape of a grid according to the photoresist process. The anode 33 produced ITO (indium tin oxide) which is a transparency electrical conducting material by 50nm of thickness. The electron hole transporting bed 35 produced the PEDOT-PSS compound shown in the following chemical formulas (A22) by 20nm of thickness by the dipping method.

[0077] The polymer luminous layer used an ingredient different, respectively for three components which constitute a pixel. The polymer luminous layer 36 of red luminescence used the ingredient which doped 0.5wt(s)% for the luminescent coloring matter molecule shown in a chemical formula (D4) for the host molecule shown in a chemical formula (H10). The polymer luminous layer 37 of green luminescence used the doped 0.5wt(s)% ingredient for the host molecule shown in a chemical formula (H10) for the luminescent coloring matter molecule shown in the following chemical formulas (D10). The polymer luminous layer 38 of blue luminescence used the doped 1wt% ingredient for the host molecule shown in a chemical formula (H9) for the luminescent coloring matter molecule shown in a chemical formula (D6). Each ingredient was melted in the organic solvent, the film was produced by printing by the ink jet printer, and all formed each polymer luminous layer of 80nm of thickness.

[0078]

[Formula 9]



[0079] What carried out the laminating of calcium of 100nm of thickness and the silver of 300nm of thickness was used for the cathode 39. Furthermore, the closure film 30 was formed in the outermost surface, and each pixel was packed.

[0080] Thus, the brightness reduction-by-half life when driving the produced display with the current

density of 20 mA/cm² was 15000 hours.

[0081]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to this invention, the energy of both host molecules in an excitation singlet state and an excitation triplet state can be used efficiently, and the display using efficient and long lasting an organic EL device and this can be offered.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The outline sectional view showing the organic EL device concerning 1 operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] Drawing for explaining the luminescence mechanism of a luminescent coloring matter molecule.

[Drawing 3] The sectional view showing the display concerning 1 operation gestalt of this invention.

[Description of Notations]

- 1 -- Substrate
- 2 -- Anode
- 3 -- Electron hole transporting bed
- 4 -- Polymer luminous layer
- 5 -- Electron transport layer
- 6 -- Cathode
- 7 -- Organic EL device
- 31 -- Substrate
- 32 -- Transistor
- 33 -- Anode
- 34 -- Septum
- 35 -- Electron hole transporting bed
- 36, 37, 38 -- Polymer luminous layer
- 39 -- Cathode
- 40 -- Closure film

[Translation done.]

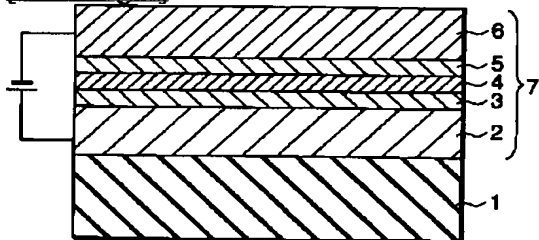
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

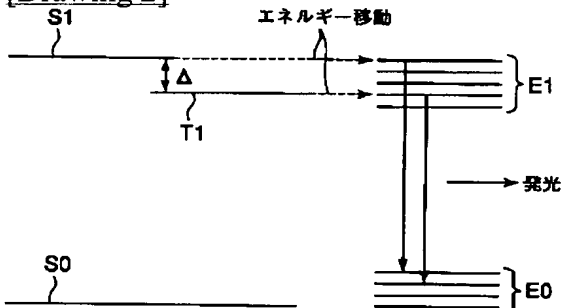
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

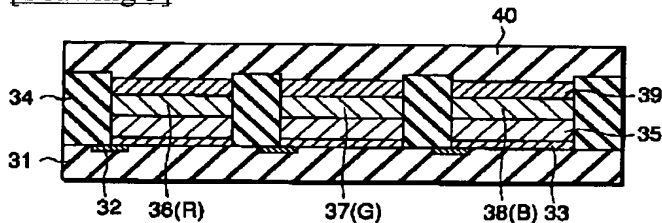
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-280183

(P2002-280183A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
	6 9 0		6 9 0

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)

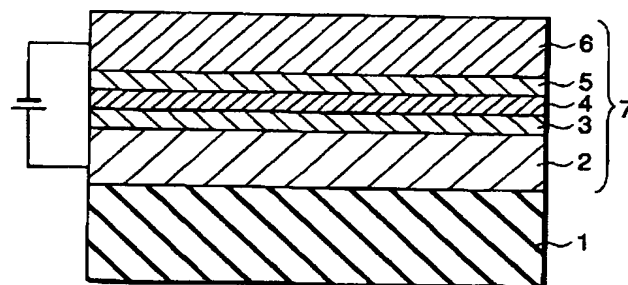
(21) 出願番号	特願2001-398390 (P2001-398390)	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(22) 出願日	平成13年12月27日 (2001. 12. 27)	(72) 発明者	内藤 勝之 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願2000-402663 (P2000-402663)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)
(32) 優先日	平成12年12月28日 (2000. 12. 28)		Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 DB03
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 有機EL素子および表示装置

(57) 【要約】

【課題】 励起一重項状態および励起三重項状態にあるホスト分子の両方のエネルギーを効率よく利用し、高効率、長寿命の有機EL素子を提供する。

【解決手段】 アノード(2)と、カソード(6)と、アノード(2)とカソード(6)との間に配置された、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役ポリマーからなるホスト分子と、遷移金属錯体および直鎖状の π 電子共役分子からなる群より選択される発光性色素分子とを含有するポリマー発光層(4)とを有する有機EL素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アノードと、カソードと、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役ポリマーからなるホスト分子と励起一重項状態および励起三重項状態の前記ホスト分子のエネルギーが移動可能な発光性色素分子とを含有し、前記アノードと前記カソードとの間に配置されたポリマー発光層とを有することを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役ポリマーからなるホスト分子と、遷移金属錯体および直鎖状の π 電子共役分子からなる群より選択される少なくとも1種の発光性色素分子とを含有するポリマー発光層とを有することを特徴とする有機EL素子。

【請求項3】 前記ホスト分子は、 π 電子共役系の炭素原子または π 電子共役系の炭素原子に隣接する炭素原子に結合したフッ素原子を有する π 電子共役ポリマーからなることを特徴とする請求項2記載の有機EL素子。

【請求項4】 前記 π 電子共役系の炭素原子は、共役二重結合を有するか、または芳香族炭化水素であることを特徴とする請求項3記載の有機EL素子。

【請求項5】 前記ホスト分子は、ポリマー主鎖にフェニレン骨格またはフルオレン骨格を有する π 電子共役ポリマーからなることを特徴とする請求項2記載の有機EL素子。

【請求項6】 前記発光性色素分子は、燐光を発光することを特徴とする請求項2記載の有機EL素子。

【請求項7】 前記発光性色素分子は、希土類金属錯体であることを特徴とする請求項2記載の有機EL素子。

【請求項8】 前記ポリマー発光層は、前記ホスト分子と、前記ホスト分子に対して約0.01~5wt%の割合でドーピングされた発光性色素分子とを含有することを特徴とする請求項2記載の有機EL素子。

【請求項9】 前記アノードと前記ポリマー発光層との間に正孔輸送層が設けられていることを特徴とする請求項2記載の有機EL素子。

【請求項10】 前記カソードと前記ポリマー発光層との間に電子輸送層またはバッファ層が設けられていることを特徴とする請求項2記載の有機EL素子。

【請求項11】 二次元的に配列された画素を有し、前記画素は発光色の異なる複数種の有機EL素子を含み、各有機EL素子は、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されたポリマー発光層とを有し、

少なくとも1種の有機EL素子のポリマー発光層は、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役ポリマーからなるホスト分子と、遷移金属錯体および直鎖状の π 電子共役分子からなる群より選択される少なくとも1種の発光性色素分子とを含有することを特徴とする表示装置。

【請求項12】 炭素-フッ素結合を有する π 電子共役ポ

リマーからなるホスト分子と、遷移金属錯体および直鎖状の π 電子共役分子からなる群より選択される発光性色素分子とを含有するポリマー発光層を有する有機EL素子は、少なくとも青色発光の有機EL素子であることを特徴とする請求項11記載の表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機電界発光素子（有機EL素子）および表示装置に関し、特にホスト分子の励起三重項状態を利用する有機EL素子およびそれを用いた表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機EL素子は、自発光、薄型軽量、低消費電力、フルカラー化可能といった特徴を有する。このため、有機EL素子は液晶ディスプレイを凌駕する可能性を有する次世代のディスプレイの候補と見なされている。しかしながら、有機EL素子は発光効率が十分ではなく、特に赤色発光や青色発光の有機EL素子は発光効率的改善が求められている。

【0003】 高輝度、長寿命の有機EL素子を実現するために、ホスト分子の励起三重項状態を利用する方法が知られている。電極から注入された電子と正孔は発光層の中で再結合してホスト分子を電子励起する。その際、励起一重項状態が生成する確率と、励起三重項状態が生成する確率は約1:3の割合である。励起一重項状態は発光性色素分子を発光させるのに寄与するが、一般に励起三重項状態は発光性分子の発光には寄与しない。しかしながら、希土類金属錯体や直鎖状の π 電子共役分子のように、エネルギー準位が高度に縮退している発光性色素分子を使用した場合には、励起一重項状態のホスト分子から色素分子へのエネルギー移動だけでなく、励起三重項状態のホスト分子から色素分子へのエネルギー移動を利用して、色素分子を発光させることができる。このような観点から、希土類金属錯体をホスト分子中にドーピングし、励起三重項状態のホスト分子のエネルギーを希土類金属錯体に移動させて、希土類金属イオンを発光させることが提案されている（特開平8-319482号公報）。

【0004】 しかしながら、従来知られているホスト分子は、励起三重項状態のエネルギー準位が励起一重項状態のエネルギー準位と比べると著しく低い。このため、励起三重項状態のホスト分子からのエネルギー移動が容易になるように発光性色素分子の材料を選択すると、励起一重項状態にあるホスト分子のエネルギーの利用効率が低下する。この結果、従来の有機EL素子は発光効率がそれほど向上することができなかった。

【0005】 上述したように、従来の有機EL素子では、ホスト分子の励起一重項状態のエネルギーと励起三重項状態のエネルギーとの両方を効率よく利用して発光性色素分子を効率よく発光させることができなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、励起一重項状態および励起三重項状態にあるホスト分子の両方のエネルギーを効率よく利用し、高効率、長寿命の有機EL素子およびこれを用いた表示装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の一態様に係る有機EL素子は、アノードと、カソードと、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役ポリマーからなるホスト分子と励起一重項状態および励起三重項状態の前記ホスト分子のエネルギーが移動可能な発光性色素分子とを含有し、前記アノードと前記カソードとの間に配置されたポリマー発光層とを有する。

【0008】本発明の他の態様に係る有機EL素子は、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役ポリマーからなるホスト分子と、遷移金属錯体および直鎖状の π 電子共役分子からなる群より選択される少なくとも1種の発光性色素分子とを含有するポリマー発光層とを有する。

【0009】本発明の一態様に係る表示装置は、二次元的に配列された画素を有し、前記画素は発光色の異なる複数種の有機EL素子を含み、各有機EL素子は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置されたポリマー発光層とを有し、少なくとも1種の有機EL素子のポリマー発光層は、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役ポリマーからなるホスト分子と、遷移金属錯体および直鎖状の π 電子共役分子からなる群より選択される発光性色素分子とを含有する。

【0010】

【発明の実施の形態】図1に本発明の一実施形態に係る有機EL素子を示す。図1に示す有機EL素子7は、基板1表面に形成されている。この有機EL素子7は、基板1上に、アノード2、正孔輸送層3、ホスト分子中に発光性色素分子をドーピングしたポリマー発光層4、電子輸送層またはバッファ層5およびカソード6を順次積層した構造を有する。

【0011】図2を参照して、発光性色素分子の発光メカニズムを模式的に示す。アノード2から供給された正孔は正孔輸送層3を通してポリマー発光層4へ、カソード6から供給された電子は電子輸送層またはバッファ層5を通してポリマー発光層4へ達する。その結果、ポリマー発光層4中で正孔と電子が再結合してポリマー発光層4中のホスト分子が励起される。励起されたホスト分子は一重項状態と三重項状態との2つのエネルギー状態を持つ。

【0012】図2においては、ホスト分子について、基底状態のエネルギー準位をS0、励起一重項状態のエネルギー準位をS1、励起三重項状態のエネルギー準位を

T1と表示している。発光性色素分子としては、エネルギー準位が縮退しており、励起状態において狭い領域に複数のエネルギー準位E1を持ち、基底状態においても狭い領域に複数のエネルギー準位E0を持つものが用いられる。このような発光性色素分子は、様々なエネルギー準位にある他の分子からエネルギーを効率よく受けることができる。

【0013】前述したように、従来知られているホスト分子は、励起三重項状態のエネルギー準位が励起一重項状態のエネルギー準位と比べると著しく低いため、励起一重項状態のエネルギーと励起三重項状態のエネルギーとの両方を効率よく利用することができなかった。これに対して、図2に示されるように、励起一重項状態のエネルギー準位S1と励起三重項状態のエネルギー準位T1の差 Δ が小さいホスト分子を用いれば、ホスト分子から発光性色素分子へのエネルギー移動が全体として効率的に起こることが予想される。

【0014】本実施形態において用いられるホスト分子は、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役ポリマーである。本発明者は、 π 電子共役ポリマーを構成する炭素原子に結合した水素の一部をフッ素原子で置換すると、そのポリマーの励起一重項状態のエネルギーと励起三重項状態のエネルギーとの差 Δ を小さくできることを見出した。すなわち、パイ電子共役系を形成しているポリマーに炭素-フッ素結合を導入すると、励起一重項状態のエネルギーが励起三重項状態のエネルギーよりも相対的に安定化するため、 Δ は小さくなる。フッ素原子が置換される炭素原子が、 π 電子共役系の炭素原子または π 電子共役系の炭素原子に隣接する炭素原子であると、 Δ がより小さくなる。 π 電子共役系の炭素原子とは、共役二重結合を有するか、または芳香族炭素原子である。フェニレン骨格またはフルオレン骨格を有するパイ電子共役ポリマーでは、 Δ がより小さくなる。したがって、このようなホスト分子とエネルギー準位が高度に縮退した発光性色素分子とを組み合わせることにより、ホスト分子から発光性色素分子へのエネルギー移動の効率が向上する。

【0015】また、炭素-フッ素結合の赤外吸収は約1000 cm⁻¹にあり、炭素-水素結合の約3000 cm⁻¹と比べると小さく、大きな電子励起エネルギーと共鳴しにくく、無輻射熱失活（励起状態から熱振動としてエネルギーを放出して基底状態に戻る）が起こりにくくなる。このため、励起状態にあるホスト分子は発光性色素分子に効率よくエネルギーを移動させ、発光性色素分子が基底状態に戻るときに蛍光や燐光の発光効率が向上する。

【0016】また、一般的にパイ電子共役ポリマーは正孔注入性には優れるが、電子注入性には劣る。一方、炭素-フッ素結合を有するパイ電子共役ポリマーは、最低空軌道 lowest unoccupied molecular orbital (LU

MO)が低下して、両キャリア注入性または電子注入性になるため、正孔と電子との再結合も起こりやすくなる。

【0017】これらの作用により、本実施形態の有機EL素子は発光効率が向上し、そのため駆動電圧を低くでき、長寿命化も可能となる。

【0018】以下、本実施形態の有機EL素子に用いられる材料について、より詳細に説明する。

【0019】本実施形態において用いられる発光性色素分子は、前述したようにエネルギー準位が高度に縮退しており、励起一重項状態および励起三重項状態にあるホスト分子からのエネルギー移動が効率的に行われる材料からなる。このような発光性色素分子は、遷移金属錯体および直鎖状の π 電子共役分子からなる群より選択される。

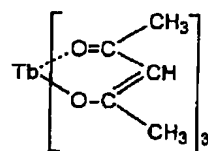
10

【0020】例えば、発光中心がイリジウムイオンなどのようにd電子を持つ遷移金属である錯体は、d電子の軌道が縮退している。また、直鎖状の π 電子共役分子は、パイ電子の軌道が縮退しており、かつ分子構造が直線状でありスピンとスピンの間の距離が長いので相互作用を弱くすることができる。なお、 π 電子共役分子はオリゴマーでもポリマーでもよい。遷移金属錯体としては、例えば発光中心がユーロピウムイオンのようなf電子を有する希土類金属である錯体がさらに好ましい。

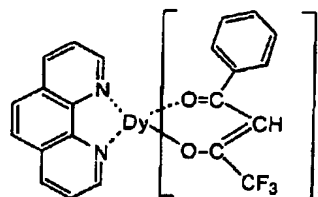
【0021】具体的な発光性色素分子としては、例えば下記化学式(D1)～(D8)で表される化合物が挙げられる。

【0022】

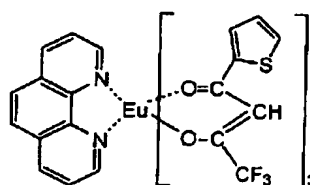
【化1】



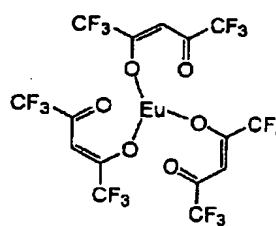
Tb(acac)₃
(D1)



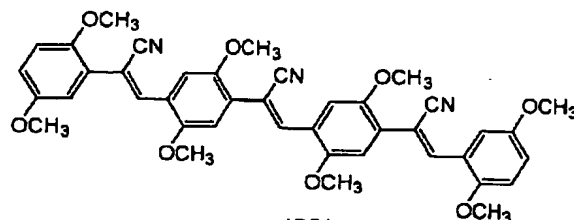
Dy(BTFA)₃Phen
(D2)



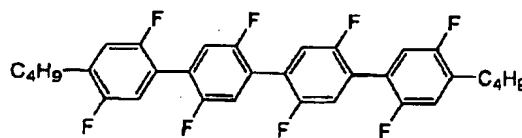
Eu(TTFA)₃Phen
(D3)



(D4)



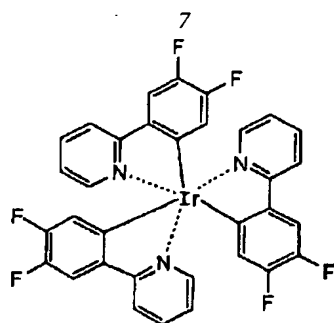
(D5)



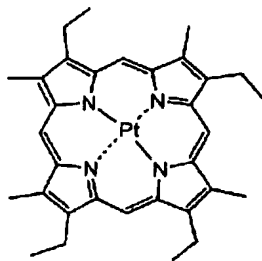
(D6)

【0023】

【化2】



(D7)



(D8)

【0024】発光性色素分子は、実質的に有機EL素子の発光色を決定する。例えば遷移金属錯体を使用すると

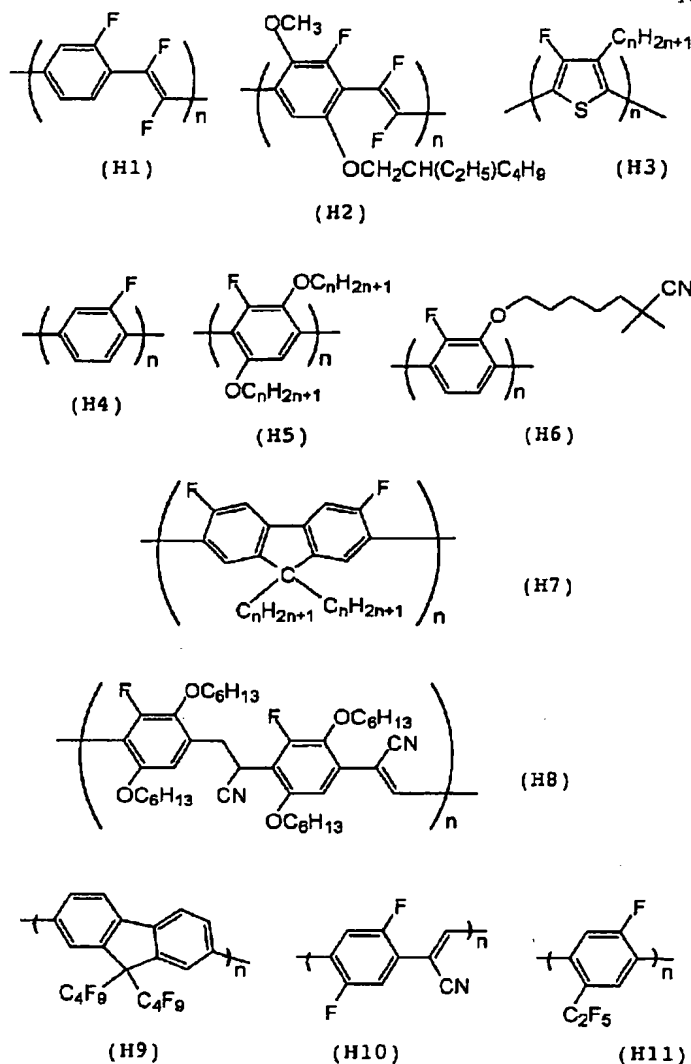
きには、遷移金属イオンやリガンドを選択することにより発光波長を調整することができる。直鎖状の π 電子共役分子を使用するときには、その骨格などを選択することにより発光波長を調整することができる。

【0025】本実施形態において用いられるホスト分子は、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役ポリマーである。 π 電子共役ポリマーは二重結合と一重結合が交互に配列した主鎖を有する。二重結合部分は、芳香環、ヘテロ芳香環でもよい。前述したように、ホスト分子は、 π 電子共役系の炭素原子または π 電子共役系の炭素原子に隣接する炭素原子にフッ素原子が結合した π 電子共役ポリマーであることが好ましい。また、ホスト分子は、フェニレン骨格またはフルオレン骨格を有する π 電子共役ポリマーであることが好ましい。フェニレン骨格やフルオレン骨格は安定性に優れているうえに、バンドギャップを広くすることが可能であり、ホスト分子として好ましい。フルオレン骨格中のベンゼン骨格を連結する炭素原子はフルオレン骨格に平面性を付与するとともに、 π 電子共役系の炭素原子と考えることができる。

20 【0026】具体的なホスト分子としては下記化学式(H1)～(H11)で表される化合物が挙げられる。ただし、前述した条件を満たしていれば、これらの化合物に限られるわけではない。

【0027】

【化3】



【0028】なお、励起三重項状態のホスト分子から発光性色素分子へのエネルギー移動が生じるかどうかは、以下のように測定によって確認できる。例えば、ホスト分子単体の燐光スペクトルが発光性色素分子の吸収スペクトルと重なっていれば、エネルギー移動が起こることがわかる。また、電子スピン共鳴スペクトルや時間分解燐光スペクトルにより測定される励起三重項状態のホスト分子の寿命が、ホスト分子に発光性色素分子の添加したときの方が添加していないときよりも短くなった場合には、エネルギー移動が起こっていることが直接的にわかる。

【0029】本実施形態の有機EL素子のポリマー発光層は、上記のようなホスト分子と発光性色素分子とを含有する。ホスト分子中にドーピングされる発光性色素分子の量は、ホスト分子に対して0.01wt%～5wt%程度とすることが好ましい。発光性色素分子が5wt%を超えると、濃度消光やポリマー発光層の不均一化という問題が生じるおそれがある。発光性色素分子が0.01wt%より少ないと、ポリマー発光層の輝度が低減する。

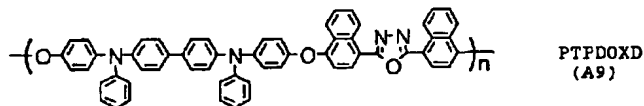
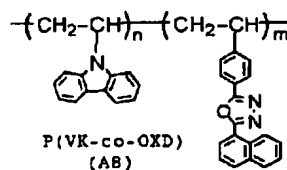
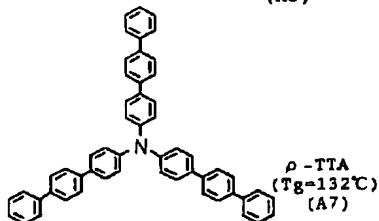
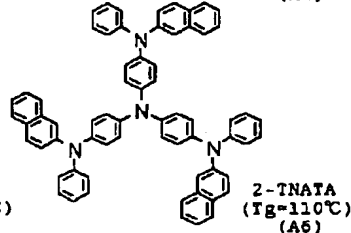
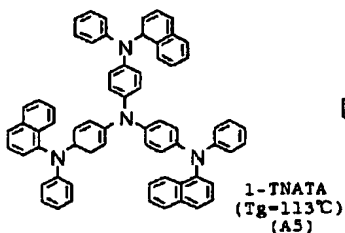
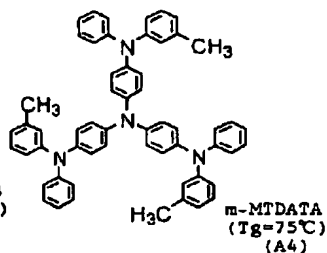
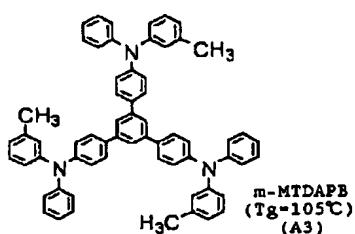
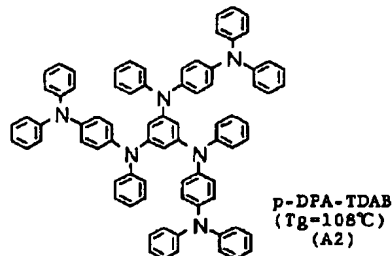
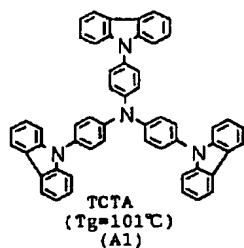
【0030】ポリマー発光層の厚さは、5nm～200nm程度とすることが望ましい。ポリマー発光層の厚さが200nmよりも厚いと、駆動電圧を高くしなければならず、また注入された電子または正孔が失活して再結合する確率が低下し、ポリマー発光層の発光効率が低下するおそれがある。ポリマー発光層の厚さが5nmよりも薄いと、均一な成膜が困難となり、素子毎の発光特性にばらつきが生じるおそれがある。ただし、ポリマー発光層に含まれる材料が、電荷輸送能または電子輸送能も兼ね備える場合には、ポリマー発光層中での電子または正孔の失活が低減されるため、その厚さを比較的大きくすることができる。この場合、ポリマー発光層の厚さは30nm～500nm程度とすることが好ましい。

【0031】本実施形態の有機EL素子においては、電子輸送層または正孔輸送層は必ずしも設ける必要はない。例えば、前述したようにポリマー発光層に含まれる材料が電子輸送能または正孔輸送能も兼ね備える場合には、電子輸送層または正孔輸送層を形成する必要はない。

【0032】電子輸送層はカソードから供給された電子

を失活させることなくポリマー発光層に輸送する機能を有し、いわゆるn型半導体材料が用いられる。正孔輸送層はアノードから供給された正孔を失活させることなくポリマー発光層へ輸送する機能を有し、いわゆるp型半導体材料が用いられる。

【0033】正孔輸送層に使用される具体的な材料を下*



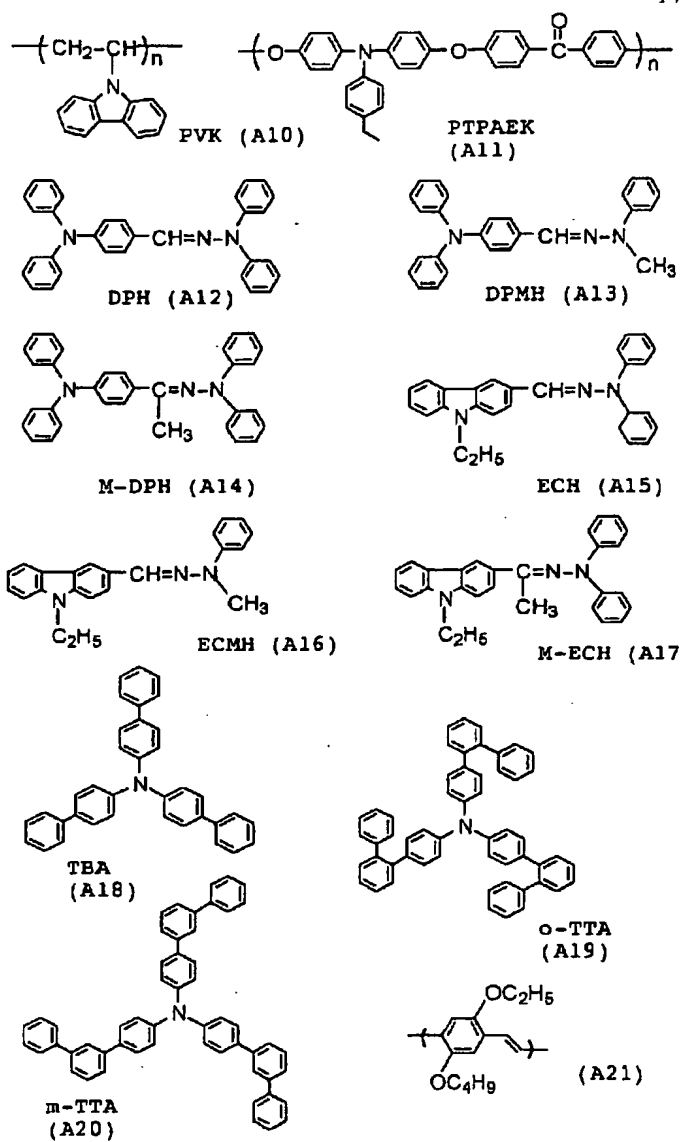
【0035】

【化5】

*記化学式(A1)～(A21)に示す。電子輸送層に使用される具体的な材料を下記化学式(B1)～(B10)に示す。

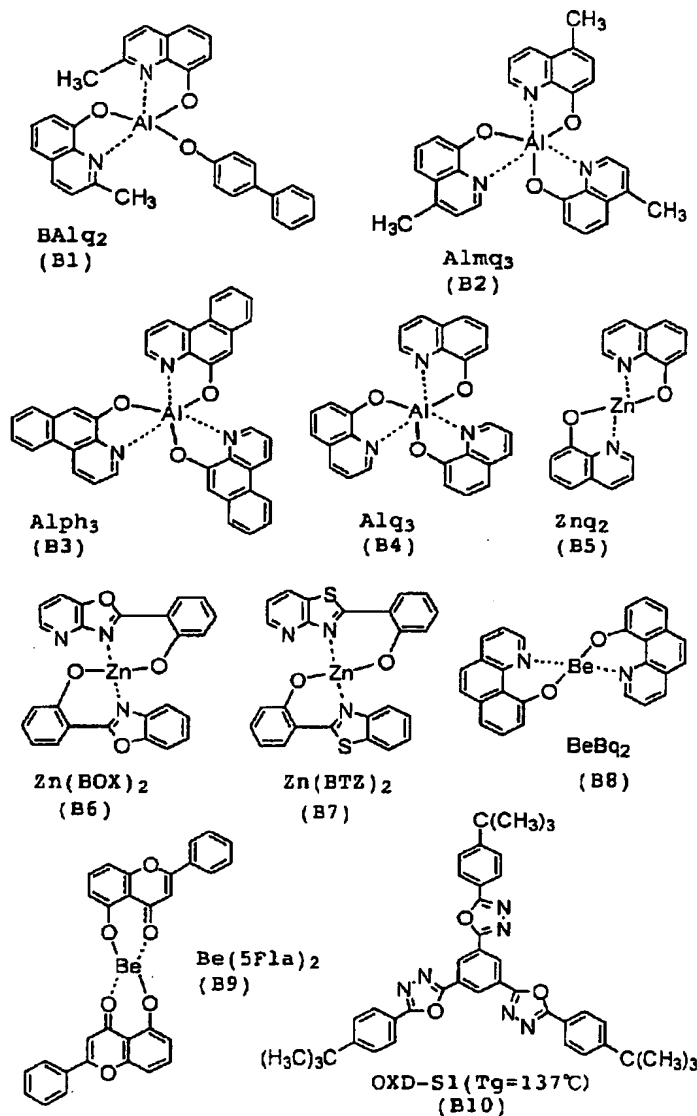
【0034】

【化4】



【0036】

【化6】



【0037】電子輸送層または正孔輸送層の厚さは、30 nm～200 nm程度とすることが望ましい。30 nmに満たないと、前述した機能が十分に働かなくなるおそれがあり、200 nmよりも厚いと電子輸送層中での電子の失活または正孔輸送層中での正孔の失活が多くなり、発光層の発光効率が低減するおそれがある。

【0038】また、図1には記載していないが、必要に応じ、アノードに隣接して正孔注入層を、カソードに隣接して電子注入層を形成してもよい。

【0039】正孔注入層は、アノードー正孔輸送層間またはアノードーポリマー発光層間のバッファ層として機能する。正孔注入層に中間的なエネルギー準位を有する材料を使用することで、アノードからポリマー発光層への正孔注入を促進することが可能になる。また、正孔注入層は、カソードからポリマー発光層へ供給された正孔が、ポリマー発光層を通過してアノードに到達するのを防ぐことができる。そのため、正孔注入層を形成することによって、ポリマー発光層中での再結合確率が向上

し、ポリマー発光層の発光効率が向上する。

【0040】電子注入層は、カソードー電子輸送層間またはカソードーポリマー発光層間のバッファ層として機能する。電子注入層に中間的なエネルギー準位を有する材料を使用することで、カソードからポリマー発光層への電子注入を促進することが可能になる。また、電子注入層は、アノードからポリマー発光層へ供給された電子が、ポリマー発光層を通過してカソードに到達するのを防ぐことができる。そのため、電子注入層を形成することによって、ポリマー発光層中での再結合確率が向上し、ポリマー発光層の発光効率が向上する。

【0041】アノードおよびカソードは導電性材料で形成される。アノードおよびカソードのうち、発光面側に配置される電極には、例えばITOなどの透明導電性酸化物が使用される。基板の材料は特に限定されないが、基板側を発光面として使用する場合にはガラスなどの透明基板が使用される。

【0042】本実施形態の有機EL素子は、基板上に上

述した各層を図1と逆の順序で積層した構造を有していても構わない。有機EL素子表面を絶縁材料からなる封止膜で覆い、素子の強度、耐水性などを向上させてもよい。封止膜を素子の発光面に形成する場合には、封止膜にも透明性材料が使用される。

【0043】次に、本発明の一実施形態に係る表示装置について説明する。図3は、本実施形態の表示装置を示す概略断面図である。ガラスなどの絶縁透明基板31表面に絶縁材料からなる隔壁34が形成されている。隔壁34で分離された各セルには、発光色の異なる3種の有機EL素子が形成されている。すなわち、基板31表面にITOなどの透明導電酸化物で形成されたアノード33、正孔輸送層35、電子輸送能を持つポリマー発光層36、37または38、反射性金属で形成されたカソード39が順次形成された3つの有機EL素子が隔壁34によって分離されて形成されている。ポリマー発光層36は赤(R)の発光を示す発光性色素分子が、ポリマー発光層37は緑(G)の発光を示す発光性色素分子が、ポリマー発光層38は青(B)の発光を示す発光性色素分子をそれぞれ含んでいる。これらの有機EL素子は、それぞれトランジスタ32に接続されている。さらに、これらの有機EL素子の最上層には封止膜40が形成されている。

【0044】これらの3つの有機EL素子によって1画素が形成されている。トランジスタ32によって、所望の有機EL素子のアノードカソード間に電圧を印加することにより、ポリマー発光層36、37または38から所望の色の光を発光させる。この発光は、透明基板1側から観測することができる。図3に示すような画素を2次元的に配列することにより、表示装置を作製することができる。

【0045】なお、本実施形態の表示装置では、1画素を形成する3つの有機EL素子の全てが、炭素-フッ素結合を有する π 電子共役ポリマーからなるホスト分子と遷移金属錯体および直鎖状の π 電子共役分子からなる群より選択される発光性色素分子とを含有するポリマー発光層を有している必要はない。例えば、従来の赤色発光や青色発光の有機EL素子は、緑色発光有機EL素子に比べて、輝度が低い。そこで、赤色発光および青色発光の有機EL素子のみに炭素-フッ素結合を有する π 電子共役ポリマーからなるホスト分子と遷移金属錯体および直鎖状の π 電子共役分子からなる群より選択される発光性色素分子とを含有するポリマー発光層を使用し、緑色発光有機EL素子には従来の有機EL素子を使用することもできる。

【0046】また、以上においては、ポリマー発光層中で電子および正孔を再結合させてホスト分子を励起させる方法を説明したが、必ずしもこの方法に限らない。例えばホスト分子に励起光を照射して励起させることによりポリマー発光層を発光させることも可能である。

【0047】

【実施例】実施例1

アノードとしてのITO層が形成されたガラス基板に紫外線およびオゾン洗浄を施した後、アノード表面に前述した化学式(A21)に示す化合物からなる膜厚30nmの正孔輸送層をスピンコートにより形成した。

【0048】化学式(D4)に示すユーロピウム錯体からなる発光性色素分子を0.5wt%添加した化学式(H9)に示す π 電子共役ポリマーからなるホスト分子を準備し、これを正孔輸送層表面にスピンコートにより成膜し、膜厚100nmのポリマー発光層を形成した。

【0049】さらにポリマー発光層表面にカソードしてBa(バリウム)層を膜厚200nmで成膜して有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子を乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。

【0050】この有機EL素子に13Vのバイアス電圧を印加して20mA/cm²の電流密度で駆動させ、発光特性を調べた。その結果、赤色の発光を示し、輝度は600cd/m²であった。この有機EL素子を同じ条件で連続して駆動させて輝度半減寿命を測定したところ11000時間であった。また、ホスト分子の励起三重項状態の寿命を電子スピン共鳴スペクトルの測定から求めたところ50 μ sであった。

【0051】一方、発光性色素分子を非共存下でホスト分子の励起三重項状態の寿命を時間分解燐光スペクトルの測定から求めたところ1msであった。

【0052】すなわち、本実施例の有機EL素子においてはホスト分子の励起三重項状態の寿命が短くなっており、励起三重項状態のホスト分子のエネルギーが発光性色素分子に移動していることが確認できた。

【0053】比較例1

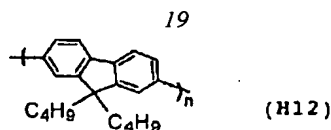
ホスト分子として、化学式(H9)に示す化合物の代わりに以下の化学式(H12)に示す炭素-フッ素結合を持たない π 電子共役ポリマーを用いることを除いては、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、さらに乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。

【0054】この有機EL素子に15Vのバイアス電圧を印加して20mA/cm²の電流密度で駆動させ、発光特性を調べた。その結果、赤色の発光を示し、輝度は450cd/m²であった。このように比較例1では、実施例1と比較して駆動電圧を高めたにもかかわらず輝度が低減していた。

【0055】実施例1および比較例1の結果から、ホスト分子の一部にフッ素原子を置換することで発光特性が向上することが分かる。

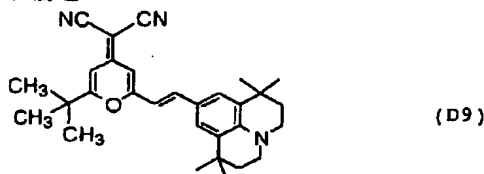
【0056】

【化7】



【0057】比較例2

発光性色素分子として、化学式(D4)に示す化合物の代わりに、以下の化学式(D9)に示す化合物を用いることを除いては、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、さらに乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。化学式(D9)に示す化合物は、励起三重項状態のホスト分子からのエネルギーは受け取らないが、励起一*



【0060】実施例2

ホスト分子として化学式(H10)に示す化合物を使用したことを除き、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、さらに乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。

【0061】得られた有機EL素子の発光特性を実施例1と同様にして調べたところ、赤色の発光を示し、輝度は550cd/m²であり、輝度半減寿命は11000時間であった。

【0062】また、実施例1と同様に、この有機EL素子におけるホスト分子の励起三重項状態の寿命と、発光性色素分子の非共存下でのホスト分子の励起三重項状態の寿命を比較したところ、前者の寿命が60μs、後者の寿命が2msであった。

【0063】実施例3

発光性色素分子として、化学式(D4)に示すユーロピウム錯体に代えて化学式(D5)に示す直鎖状のバイ電子共役オリゴマーを用いたことを除いては実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、さらに乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。

【0064】この有機EL素子に14Vのバイアス電圧を印加して20mA/cm²の電流密度で駆動して発光特性を調べた。その結果、赤色の発光を示し、輝度は500cd/m²であった。輝度半減寿命は12000時間であった。

【0065】また、実施例1と同様に、この有機EL素子におけるホスト分子の励起三重項状態の寿命と、発光性色素分子の非共存下でのホスト分子の励起三重項状態の寿命を比較したところ、前者の寿命が100μs、後者の寿命が1msであった。

【0066】実施例4

発光性色素分子として、化学式(D4)に示すユーロピウム錯体に代えて化学式(D6)に示す直鎖状のバイ電

*重項状態のホスト分子からのエネルギーを受けて赤色の発光を示す。

【0058】この有機EL素子に16Vのバイアス電圧を印加して20mA/cm²の電流密度で駆動させ、発光特性を調べた。その結果、赤色発光を示し、輝度は300cd/m²であった。このように、比較例2では、実施例1と比較して駆動電圧を高めたにもかかわらず輝度が低減していた。

【0059】

【化8】

子共役系オリゴマーを用い、かつホスト分子として、化学式(H9)に示す化合物の代わりに以下の化学式(H11)に示す化合物を用いたことを除き、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、さらに乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。

【0067】この有機EL素子に12Vのバイアス電圧を印加して20mA/cm²の電流密度で駆動して発光特性を調べた。その結果、青色発光を示し、輝度は500cd/m²であった。輝度半減寿命は12000時間であった。

【0068】また、実施例1と同様に、この有機EL素子におけるホスト分子の励起三重項状態の寿命と、発光性色素分子の非共存下でのホスト分子の励起三重項状態の寿命を比較したところ、前者の寿命が20μs、後者の寿命が500μsであった。

【0069】実施例5

発光性色素分子として、化学式(D4)に示すユーロピウム錯体に代えて化学式(D8)に示す白金錯体を用いた点を除き、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、さらに乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。

【0070】この有機EL素子に12Vのバイアス電圧を印加して20mA/cm²の電流密度で駆動して発光特性を調べた。その結果、赤色発光を示し、輝度は700cd/m²であった。輝度半減寿命は11000時間であった。

【0071】また、実施例1と同様に、この有機EL素子におけるホスト分子の励起三重項状態の寿命と、発光性色素分子の非共存下でのホスト分子の励起三重項状態の寿命を比較したところ、前者の寿命が20μs、後者の寿命が100μsであった。

【0072】実施例6

発光性色素分子として、化学式(D4)に示すユーロピ

ウム錯体に代えて化学式 (D7) に示すイリジウム錯体を用いた点を除き、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、さらに乾燥グローブボックス内で密封パッケージした。

【0073】この有機 EL 素子に 12 V のバイアス電圧を印加して 20 mA/cm² の電流密度で駆動して発光特性を調べた。その結果、青緑色発光を示し、輝度は 700 cd/m² であった。輝度半減寿命は 12000 時間であった。

【0074】また、実施例 1 と同様に、この有機 EL 素子におけるホスト分子の励起三重項状態の寿命と、発光性色素分子の非共存下でのホスト分子の励起三重項状態の寿命を比較したところ、前者の寿命が 1 μs、後者の寿命が 5 μs であった。

【0075】実施例 7

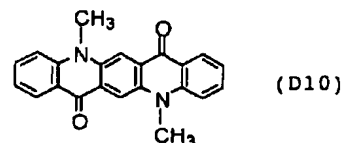
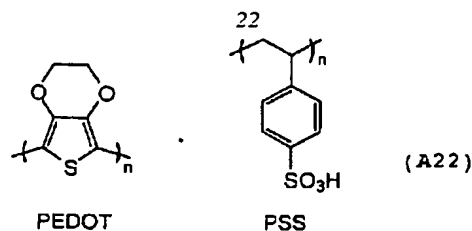
2.5 インチ四方の表示装置を以下の材料を使用して作製した。なお、各画素は 3 つの有機 EL 素子を含む図 3 に示す構成とし、1 画素のサイズを 100 μm 四方となるように作製した。

【0076】基板 1 にガラス基板を用い、フォトリソプロセスにより隔壁 34 を格子状に形成した。アノード 33 は透明性導電材料である ITO (インジウムチンオキサイド) を膜厚 50 nm で製膜した。正孔輸送層 35 は以下の化学式 (A22) に示す PEDOT・PSS 化合物をディッピング法により膜厚 20 nm で製膜した。

【0077】ポリマー発光層は画素を構成する 3 つの素子にそれぞれ異なる材料を用いた。赤色発光のポリマー発光層 36 は、化学式 (H10) に示すホスト分子に化学式 (D4) に示す発光性色素分子を 0.5 wt % をドーピングした材料を用いた。緑色発光のポリマー発光層 37 は、化学式 (H10) に示すホスト分子に以下の化学式 (D10) に示す発光性色素分子を 0.5 wt % のドーピングした材料を用いた。青色発光のポリマー発光層 38 は、化学式 (H9) に示すホスト分子に化学式 (D6) に示す発光性色素分子を 1 wt % のドーピングした材料を用いた。それぞれの材料を有機溶媒中に溶かし、インクジェットプリンタによる印刷によって製膜して、いずれも膜厚 80 nm の各ポリマー発光層を形成した。

【0078】

【化9】



【0079】カソード 39 には膜厚 100 nm のカルシウムおよび膜厚 300 nm の銀を積層したものをを用いた。さらに、最表面に封止膜 30 を形成して各画素をパッケージした。

【0080】このようにして作製された表示装置を 20 mA/cm² の電流密度で駆動したときの輝度半減寿命は 15000 時間であった。

【0081】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、励起一重項状態および励起三重項状態にあるホスト分子の両方のエネルギーを効率よく利用し、高効率、長寿命の有機 EL 素子およびこれを用いた表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施形態に係る有機 EL 素子を示す概略断面図。

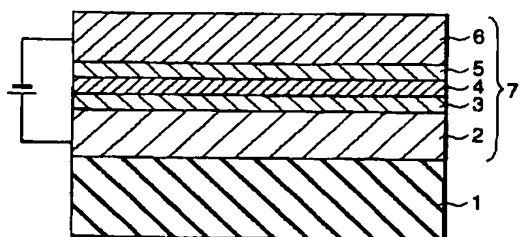
【図 2】発光性色素分子の発光メカニズムを説明するための図。

【図 3】本発明の一実施形態に係る表示装置を示す断面図。

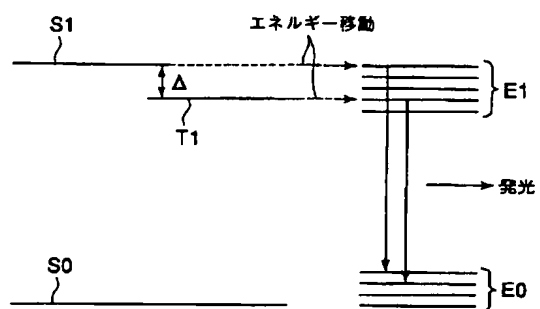
【符号の説明】

- 1…基板
- 2…アノード
- 3…正孔輸送層
- 4…ポリマー発光層
- 5…電子輸送層
- 6…カソード
- 7…有機 EL 素子
- 31…基板
- 32…トランジスタ
- 33…アノード
- 34…隔壁
- 35…正孔輸送層
- 36、37、38…ポリマー発光層
- 39…カソード
- 40…封止膜

【図1】



【図2】



【図3】

